

**Composition polyorganosiloxane monocomposante réticulant en  
élastomère silicone**

- 5           Le domaine de l'invention est celui des mastics silicones monocomposants, stables au stockage en l'absence d'humidité, et réticulant par polycondensation à température ambiante (par exemple 5 à 35°C) et en présence d'eau (par exemple humidité ambiante) pour conduire à des élastomères adhérant sur divers supports.
- 10           Les formulations des élastomères réticulant par polycondensation font généralement intervenir une huile silicone, généralement polydiméthylsiloxane (PDMS), à terminaisons hydroxylées, éventuellement pré-fonctionnalisées par un silane de façon à présenter des extrémités  $-\text{Si}(\text{OR})_a$ , un réticulant  $\text{R}_b\text{Si}(\text{OR}')_{4-b}$ , où  $b < 3$ , un catalyseur de polycondensation, classiquement un sel d'étain ou un
- 15           titanate d'alkyle, une charge de renfort et d'éventuels autres additifs comme des charges de bourrage, des promoteurs d'adhérence, des colorants, des agents biocides, etc. Lors de la réticulation, l'humidité atmosphérique permet la réaction de polycondensation, qui conduit à la formation du réseau élastomérique.
- Ces élastomères peuvent être utilisés dans un large domaine d'application,
- 20           comme le collage, l'étanchéité et le moulage. Ils sont notamment utilisés dans le bâtiment, en tant que moyen d'étanchéification, de jointoiement et/ou d'assemblage.
- Ces élastomères silicones monocomposants à extrémités  $-\text{Si}(\text{OR})_a$  sont parfois désignés sous l'appellation élastomères alcoxy. Le principal problème
- 25           rencontré avec ces élastomères est la stabilité du produit lors du stockage : le catalyseur à l'étain est responsable d'un vieillissement prématuré des compositions. Nombre de travaux ont été menés dans ce domaine pour tenter d'accroître la stabilité ou de conférer des propriétés particulières au catalyseur : EP-A-1 108 752, EP-A-0 885 933, WO-A-03/018691, WO-A-03/035761, US-A-4
- 30           554 338, US-A-5 519 104 et US-A-4 749 766.

          Des catalyseurs de polycondensation classiques comprennent des composés de dialkylétain, notamment des dicarboxylates de dialkylétain tels que

le dilaurate et le diacétate de dibutylétain, les composés de titanate d'alkyle tels que le tétrabutyl ou le tétraisopropyltitanate, les chélates de titane (EP-A-0 885 933, US-5 519 104, US-A-4,515,932, US-A-4,563,498, US-A-4,528,353).

Des solutions plus complexes ont été proposées, avec des mélanges de catalyseurs, comme dans US-A-4,749,766, qui décrit des mélanges d'un diorganoétain bis(beta-dicétonate) et d'un composé d'organoétain (IV) dépourvu de fonctionnalité beta-dicétonate, pouvant être sélectionné parmi de nombreuses structures chimiques mono-étain, di-étain et distannoxane. Des exemples avec le composé classique dilaurate de di-n-butylétain seul ou combiné à un chélate d'étain sont décrits. Lors d'un vieillissement de 329 heures à 70°C, les compositions ne comportant que du dilaurate de di-n-butylétain présentent un réel défaut de stabilité. En revanche, les compositions comprenant les deux espèces catalytiques présentent, dans les mêmes conditions de vieillissement accéléré, une meilleure stabilité.

US-A-5 519 104 décrit aussi des combinaisons de deux catalyseurs à l'étain de la classe des  $R_2Sn(\text{dicarboxylates})$ , et notamment l'utilisation simultanée de diacétate et de dilaurate de dibutylétain.

Une autre piste de recherche a été le développement de nouveaux composés de l'étain. EP-A-1 108 752 et WO-A-03/018691 décrivent des composés de l'étain du type  $R_2Sn(OR')_2$  ou  $R_2SnOSn(OR')_2$ .

Des essais conduits par le demandeur à partir du catalyseur classique dilaurate de dibutylétain et de catalyseurs proposés dans EP-A-1 108 752, conduisent ainsi à des compositions qui ne sont pas stables au stockage, et ne permettent donc pas de garantir la réticulation après plusieurs mois de stockage. ii a notamment été constaté une absence de réticulation après 6 mois de stockage.

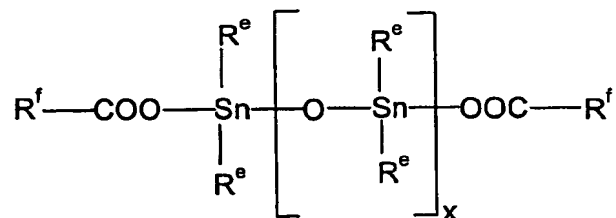
L'objectif de l'invention a été dès lors de trouver des catalyseurs à l'étain permettant d'obtenir un excellent compromis entre cinétique de réticulation et stabilité au stockage.

Un objectif important était de proposer des catalyseurs susceptibles d'apporter à eux seuls ces propriétés, et donc de pouvoir éviter le recours à des

mélanges de catalyseurs, qui augmentent la complexité du procédé et les coûts de production.

Un objectif particulier de l'invention est de proposer des catalyseurs permettant de produire des compositions ayant une stabilité dépassant les 6  
5 mois.

Ces objectifs, ainsi que d'autres, sont atteints par l'utilisation, dans une composition d'élastomère silicone monocomposant alcoxy, d'un catalyseur à l'étain C de formule (C) :



10 formule dans laquelle :

- R<sup>e</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, de préférence en C<sub>4</sub>,
- x est 0 ou 1,
- lorsque x est 1, R<sup>f</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle  
15 linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, comportant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther ; peut s'écrire formule C1 :  $[\text{R}^e_2\text{Sn}(\text{OOC-R}^f)]_2\text{O}$ ,
- lorsque x est 0, R<sup>f</sup>, identiques ou différents, représentent un radical  
20 hétéroalkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, comportant un ou plusieurs O, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther ; peut s'écrire formule C2 :  $\text{R}^e_2\text{Sn}(\text{OOCR}^f)_2$ ,

le catalyseur étant présent en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol  
25 d'étain pour 100 g de composition, de préférence de 0,15 à 0,32.

Les catalyseurs suivants constituent chacun des modes de réalisation préférés (Bu = butyl) :

- $[R^o_2Sn(OOC-C_{11}H_{23})]_2O$ , de préférence  $[Bu_2Sn(OOC-C_{11}H_{23})]_2O$
- $R^o_2Sn[OOCCH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_2$ , de préférence  $Bu_2Sn[OOCCH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_2$
- $R^o_2Sn(OOCCH=CHCOOR)_2$ , de préférence  $Bu_2Sn(OOCCH=CHCOOR)_2$ , R étant un radical alkyl en  $C_2-C_8$ , éventuellement ramifié ; il peut s'agir d'un mélange de telles molécules comportant des radicaux R ayant des nombres de C différents, compris entre 2 et 8.

L'utilisation de l'un de ces catalyseurs dans les proportions ci-dessus définies permet d'obtenir à elle seule un excellent compromis entre cinétique de  
10 réticulation et stabilité au stockage, avec par exemple la production de compositions ayant une stabilité dépassant les 6 mois, c'est-à-dire que ces compositions, après un stockage de longue durée, sont encore capables de réticuler convenablement. Bien entendu, l'utilisation dans une même composition d'un mélange d'au moins deux d'entre eux reste dans le cadre de l'invention.

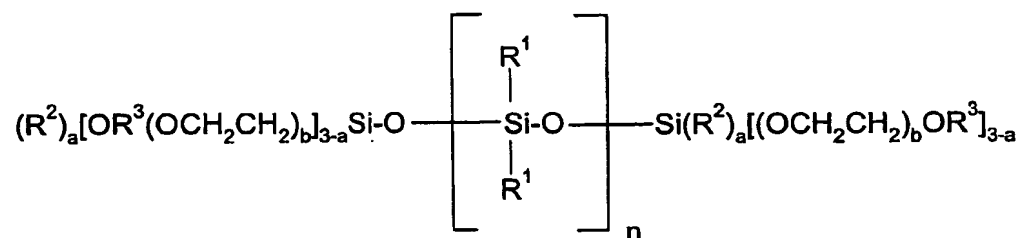
15 La préparation des composés organiques de l'étain est connue. On peut citer les références suivantes : Main Group Metal Chemistry, 25(10), 635-642, 2002 ; Journal of Organometallic Chemistry, 430(2), 167-73, 1992; Journal of Organometallic Chemistry, 412(1-2), 39-45, 1991; Journal of Organometallic Chemistry, 372(2), 193-9, 1989; Tetrahedron, 45(4), 1219-29, 1989; Journal of  
20 Organometallic Chemistry, 311(3), 281-8, 1986 ; Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 32(8), 1373-1392, 2002 ; Chinese Journal of Chemistry, 19(11), 1141-1145, 2001; Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 30(9), 1715-1729, 2000; Zeitschrift für Kristallographie, 214(11), 758-762, 1999; Applied Organometallic Chemistry, 7(1),  
25 39-43, 1993; Journal of Organometallic Chemistry, 430(2), 139-48, 1992, GB-A-1 009 368.

L'invention a donc pour objet une composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, composition comprenant au moins un  
30 polyorganopolysiloxane POS linéaire réticulable, une charge minérale et un catalyseur de réticulation tel que décrit ci-dessus en quantité correspondant à de

0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition, de préférence de 0,15 à 0,32.

Dans un mode de réalisation préféré, ladite composition est caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 5        **-A-** au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable **A** de formule (A):



dans laquelle :

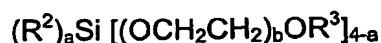
- les substituants  $R^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- 15    - les substituants  $R^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_8$  ou un cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$
- $n$  a une valeur suffisante pour conférer au POS **A** une viscosité dynamique à 25°C allant de 500 à 1.000.000 mPa.s ;
- $a$  est zéro ou 1 ;
- 20    -  $b$  est zéro ou 1 ;

- B-** éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane **B** fonctionnalisée par au moins un radical alcoxy  $(OCH_2CH_2)_bOR^3$  avec  $b$  et  $R^3$  répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formules  $(R^1)_3SiO_{1/2}$  (motif M),  $(R^1)_2SiO_{2/2}$  (motif D),  $R^1SiO_{3/2}$  (motif T) et  $SiO_2$  (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux  $R^1$ , identiques ou différents, ayant
- 25

les significations données supra à propos de la formule (A), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OR}^3$  allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux  $\text{R}^1$  sont des radicaux  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OR}^3$  ;

-C- un catalyseur de réticulation selon l'invention;

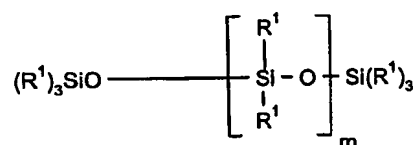
5 -D- éventuellement au moins un réticulant D de formule :



avec  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , a et b tels que définis ci-dessus,

-E- éventuellement au moins un polydiorganosiloxane E linéaire non réactif et non fonctionnalisé de formule :

10



dans laquelle :

- les substituants  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane A ;

15 - m a une valeur suffisante pour conférer au polymère E une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

-F- une charge minérale F, notamment charge de renfort et/ou de bourrage, de préférence à base de silice ;

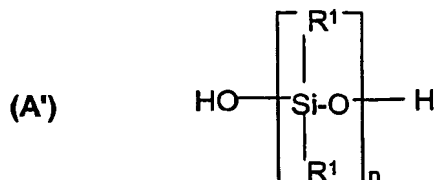
-H- éventuellement au moins un agent auxiliaire H.

20 La composition selon l'invention correspond à une forme de réalisation dans laquelle le constituant essentiel, à savoir le POS A est fonctionnalisé au niveau de ses extrémités par des radicaux alcoxy. Ces POS A fonctionnalisés correspondent à une forme stable en l'absence d'humidité, du mastic monocomposant ici considéré. En pratique, cette forme stable est celle de la

25 composition conditionnée en cartouches hermétiquement fermées, qui seront ouvertes par l'opérateur lors de l'utilisation et qui lui permettront d'appliquer le mastic sur tous les supports souhaités.

L'état de l'art offre différentes voies d'obtention de ces composés. A titre d'exemple, le POS A peut être porteur de fonctions hydroxyles (précurseur

hydroxylé **A'**), et l'on peut faire réagir ces fonctions avec un silane réticulant **D** suivant un processus de condensation. Le précurseur hydroxylé **A'** du POS **A** fonctionnalisé alcoxy peut être un polydiorganosiloxane  $\alpha,\omega$ -hydroxylé de formule :



5

avec  $\text{R}^1$  et  $n$  tel que défini ci-dessus dans la formule (A).

L'éventuelle résine POS **B** fonctionnalisée alcoxy peut être produite de la même façon que le POS **A** fonctionnalisé alcoxy, par condensation avec un silicone réticulant **D** porteur de radicaux de fonctionnalisation alcoxy.

10 Le précurseur de la résine POS **B** alcoxy peut être une résine POS **B'** hydroxylée répondant à la définition donnée ci-dessus pour **B** à la différence qu'une partie des radicaux  $\text{R}^1$  correspondent à des OH.

Parmi les auxiliaires **H** ou additifs particulièrement intéressants pour la composition selon l'invention, on citera les promoteurs d'adhérence et les additifs  
15 favorisant la stabilité des compositions.

Ainsi la composition POS de mastic monocomposant selon l'invention comprendra de préférence au moins un promoteur d'adhérence **H1** aminé ou non, de préférence un composé organosilicique, de préférence un silane, portant à la fois :

- 20 (1) un ou des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium et  
(2) un ou des groupes organiques comportant des radicaux choisis dans le groupe des radicaux aminés (ou diaminés), (méth)acrylate, époxy, alcényle (typiquement de 2 à 6 C) et/ou alkyle (typiquement de 1 à 8 C).

25 A titre d'exemples, on peut utiliser l'un des silanes suivants, ou un mélange d'au moins deux d'entre eux :

- le 3-aminopropyltriéthoxysilane,
- le beta-aminoéthyl-gamma-aminopropyltriméthoxysilane

- le beta-aminoéthyl-gamma-aminopropylméthyldiméthoxysilane
- le 3-aminopropyltriméthoxysilane,
- le vinyltriméthoxysilane,
- le 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane,
- 5 - le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane,
- le propyltriméthoxysilane,
- le méthyltriméthoxysilane,
- l'éthyltriméthoxysilane,
- le vinyltriéthoxysilane,
- 10 - le 3-aminopropylméthyldiméthoxysilane,
- le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane,
- le méthyltriéthoxysilane,
- le propyltriéthoxysilane,
- le tétraéthoxysilane,
- 15 - le tétrapropoxysilane,
- le tétraisopropoxysilane,

ou des oligomères polyorganosiloxaniques contenant de tels groupes organiques à une teneur supérieure à 20%.

On peut aussi utiliser comme promoteur d'adhérence un silicate portant un  
20 ou des groupes hydrolysables, notamment groupes alkyles, typiquement de 1 à 8 C. On peut citer les silicates de propyle, les silicates d'isopropyle et les silicates d'éthyle. Les silicates peuvent être polycondensés ou non.

Elle pourra également comporter un additif de stabilité H2 (en plus de H1 ou non) dont le but sera de réagir avec l'eau résiduelle contenue dans la  
25 cartouche ou y ayant pénétré par défaut d'étanchéité de celle-ci. On retiendra de préférence l'hexaméthylidisilazane, le vinyltriméthoxysilane et leur mélange.

Pour détailler un peu plus la nature des éléments constitutifs de la composition selon l'invention, il importe de préciser que les substituants R<sup>1</sup> des polymères POS A, des résines B et des polymères E facultatifs peuvent être  
30 sélectionnés dans le groupe formé par :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone,



- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- les radicaux ayles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes
- 5 de carbone,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de carbone,

les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle étant particulièrement préférés.

10 Plus précisément encore, et à titre non limitatif, les substituants  $R^1$  mentionnés ci-dessus pour les polymères POS A et E (facultatifs) comprennent :

- les radicaux alkyles et halogénoalkyles ayant de 1 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle, trifluoro-3,3,3 propyle, trifluoro-4,4,4 butyle,
- 15 pentafluoro-4,4,4,3,3 butyle,
- les radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 5 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopentyle, cyclohexyle, méthylcyclohexyle, propylcyclohexyle, difluoro-2,3 cyclobutyle, difluoro-3,4 méthyl-5 cycloheptyle,
- les radicaux alcényles ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux
- 20 vinyle, allyle, butène-2-yle,
- les radicaux ayles et halogénoaryles mononucléaires ayant de 6 à 13 atomes de carbone tels que les radicaux phényle, tolyle, xylyle, chlorophényle, dichlorophényle, trichlorophényle,
- les radicaux cyanoalkyles dont les chaînons alkyles ont de 2 à 3 atomes de
- 25 carbone tels que les radicaux  $\beta$ -cyanoéthyle et  $\gamma$ -cyanopropyle.

A titre d'exemples concrets de motifs siloxyle D :  $(R^1)_2SiO_{2/2}$  présents dans les diorganopolysiloxanes A et dans les diorganopolysiloxanes non réactifs E facultatifs, on peut citer :

- $(CH_3)_2SiO$ ,
- 30  $CH_3(CH_2=CH)SiO$ ,
- $CH_3(C_6H_5)SiO$ ,

- (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO,  
CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO,  
NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO,  
NC-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO,  
5 NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO.

Il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme polymères fonctionnalisés **A** un mélange constitué de plusieurs polymères, qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la nature des substituants liés aux atomes de silicium. Il doit être indiqué de plus que les polymères fonctionnalisés **A** peuvent éventuellement comprendre des motifs siloxyle T de formule R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub> et/ou des motifs siloxyles Q : SiO<sub>4/2</sub>, dans la proportion d'au plus 1 % (ce % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium). Les mêmes remarques s'appliquent aux polymères **E**.

Les substituants R<sup>1</sup> des polymères fonctionnalisés **A** et des polymères **E** (facultatifs) avantageusement utilisés, du fait de leur disponibilité dans les produits industriels, sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-hexyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. Plus avantageusement, au moins 80 % en nombre de ces substituants sont des radicaux méthyle.

On met en oeuvre des polymères fonctionnalisés **A** ayant une viscosité dynamique à 25°C allant de 500 à 1.000.000 mPa.s et, de préférence, allant de 2.000 à 200.000 mPa.s.

S'agissant des polymères **E** (facultatifs), ils présentent une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s et, de préférence allant de 50 à 150.000 mPa.s.

Les polymères **E**, quand on les utilise, peuvent être introduits en totalité ou en plusieurs fractions et à plusieurs stades ou à un seul stade de la préparation de la composition.

Les éventuelles fractions peuvent être identiques ou différentes en termes de nature et/ou de proportions. De préférence, **E** est introduit en totalité à un seul stade.

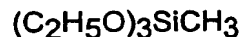
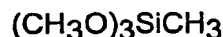
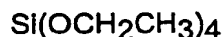
Comme exemples de substituants  $R^1$  des résines POS **B** qui conviennent ou qui sont avantageusement utilisés, on peut citer les divers radicaux  $R^1$  du type de ceux mentionnés nommément ci-avant pour les polymères fonctionnalisés **A**. Ces résines silicones sont des polymères polyorganosiloxanes ramifiés bien connus dont les procédés de préparation sont décrits dans de nombreux brevets. Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

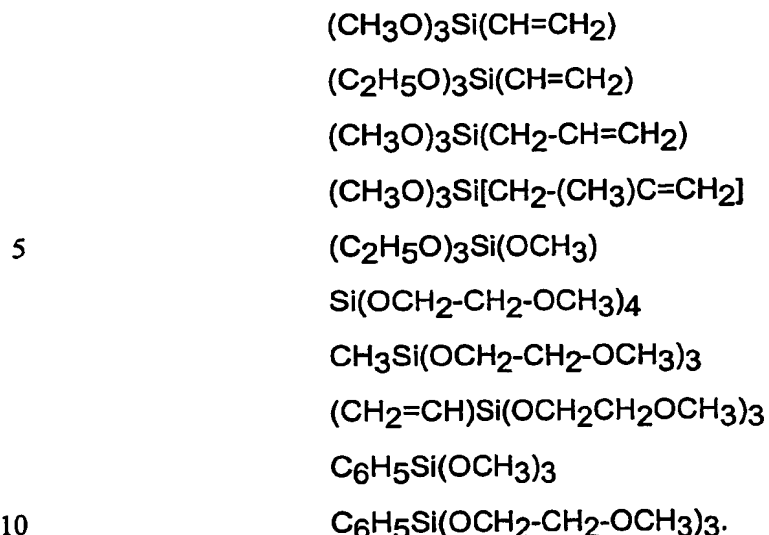
De préférence, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines POS **B** ne comprenant pas, dans leur structure, de motif Q. De manière plus préférentielle, comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines TD et MDT fonctionnalisées comprenant au moins 20 % en poids de motifs T et ayant une teneur pondérale en groupement alcoxy allant de 0,3 à 5 %. De manière encore plus préférentielle, on utilise des résines de ce type, dans la structure desquelles au moins 80 % en nombre des substituants  $R^1$  sont des radicaux méthyle. Les groupements alcoxy des résines **B** peuvent être portés par les motifs M, D et/ou T.

Concernant les POS **A** fonctionnalisés et les réticulants **D**, on peut citer à titre d'exemples concrets de substituants  $R^2$  qui conviennent particulièrement, les mêmes radicaux que ceux mentionnés nommément ci-avant pour les substituants  $R^1$  des polymères **A**.

S'agissant des substituants  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  constitutifs des radicaux alcoxy, on mentionnera que les radicaux alkyles en  $C_1$ - $C_4$ , tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et n-butyle, s'avèrent plus spécialement appropriés.

Selon un mode préféré de réalisation de la composition selon l'invention, les radicaux alcoxy utilisé pour la fonctionnalisation du POS initialement hydroxylé sont issus de réticulants silanes **D** choisis dans le groupe comprenant





Suivant un mode de réalisation de l'invention, la composition comprenant le POS A et le catalyseur, peut aussi comprendre au moins un réticulant D comme décrit supra.

La charge minérale F peut être constituée de silice amorphe sous forme d'un solide. L'état physique dans lequel se présente la silice est indifférent, c'est-à-dire que ladite charge peut se présenter sous forme de poudre, de microperles, de granulés ou de billes.

A titre de silice amorphe susceptible d'être mise en oeuvre dans l'invention, conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées (ou silices de combustion) connues de l'homme de l'art. Bien entendu, on peut utiliser aussi des mélanges de différentes silices.

On préfère les silices de précipitation sous forme de poudre, les silices de combustion sous forme de poudre ou leurs mélanges ; leur surface spécifique BET est généralement supérieure à 40 m<sup>2</sup>/g et, de préférence, comprise entre 100 et 300 m<sup>2</sup>/g ; à titre plus préférentiel, on utilise les silices de combustion sous forme de poudre.

Selon une variante, la charge F peut être constituée, en plus ou à la place de la silice, par des charges blanches opacifiantes, telles que des carbonates de calcium, des oxydes de titane ou d'aluminium, voire même par des noirs de fumées.

En pratique, les charges F peuvent se présenter sous la forme de produits minéraux et/ou organiques plus grossièrement divisés, de diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 micron ; parmi les charges préférées figurent le quartz broyé, les silices de diatomées, le carbonate de calcium, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutil, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, la poudre de liège, la sciure de bois, les phtalocyanines, les fibres minérales et organiques, les polymères organiques (polytétrafluoroéthylène, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle).

Ces charges peuvent être modifiées en surface, et plus spécialement les charges d'origine minérale, par traitement avec les divers composés organosiliciques ou organiques habituellement employés pour cet usage. Ainsi ces composés organosiliciques peuvent être des organochlorosilanes, des diorganocyclopolsiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolsilazanes (brevets FR 1 126 884, FR 1 136 885, FR 1 236 505, GB 1 024 234). Les charges traitées renferment, dans la plupart des cas, de 3 à 30 % de leur poids de composés organosiliciques.

L'introduction des charges a pour but de conférer de bonnes caractéristiques mécaniques et rhéologiques aux élastomères découlant du durcissement des compositions conformes à l'invention. On peut introduire une seule espèce de charges ou des mélanges de plusieurs espèces.

En combinaison avec ces charges peuvent être utilisés des pigments minéraux et/ou organiques ainsi que des agents améliorant la résistance thermique (sels et oxydes de terres rares tels que les oxydes et hydroxydes cériques) et/ou la résistance à la flamme des élastomères. Parmi les agents améliorant la résistance à la flamme peuvent être cités les dérivés organiques halogénés, les dérivés organiques du phosphore, les dérivés du platine tels que l'acide chloroplatinique (ses produits de réaction avec des alcanols, des éthers-oxydes), les complexes chlorure platineux-oléfines. Ces pigments et agents représentent ensemble au plus 20 % du poids des charges.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, la composition POS de mastic monocomposant comporte :

- 100 parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) **A**,
  - de 0 à 30, de préférence de 5 à 15, parties en poids de résine(s) hydroxylée(s) **B**,
  - de 2 à 15, de préférence de 3,5 à 12, parties en poids de réticulant(s) **D**,
  - de 0 à 60, de préférence de 5 à 60, parties en poids de diorganopolysiloxane(s) linéaire(s) **E**,
  - de 2 à 250, de préférence de 10 à 200, parties en poids de charge à base de silice et/ou de carbonate **F**, et
  - de 0 à 20, notamment de 0,1 à 20, de préférence de 0,1 à 10, parties en poids de promoteur d'adhérence **H**,
- avec au moins un catalyseur selon l'invention, présent en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition, de préférence de 0,15 à 0,32.

D'autres agents auxiliaires et additifs **H** usuels peuvent être incorporés à la composition selon l'invention ; ceux-ci sont choisis en fonction des applications dans lesquelles sont utilisées lesdites compositions.

Les compositions conformes à l'invention durcissent à température ambiante et notamment à des températures comprises entre 5 et 35°C en présence d'humidité.

Ces compositions peuvent être employées pour de multiples applications comme le jointoiment dans l'industrie du bâtiment, l'assemblage et le collage de matériaux les plus divers (métaux ; matières plastiques comme par exemple le PVC, le PMMA, le polycarbonate ; les caoutchoucs naturels et synthétiques ; bois ; carton ; faïence ; brique ; verre ; pierre ; béton ; éléments de maçonnerie), et ceci aussi bien dans le cadre de l'industrie du bâtiment que dans celui des Industries de l'automobile, de l'électroménager et de l'électronique.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention a également pour objet un élastomère, en particulier élastomère susceptible d'adhérer sur différents substrats, obtenu par réticulation et durcissement de la composition de mastic silicone monocomposante décrite ci-dessus. Suivant le mode de réalisation

préférée, cette composition contient au moins un promoteur d'adhérence H1 tel que défini plus haut.

Les compositions organopolysiloxanes monocomposantes conformes à la présente invention sont préparées à l'abri de l'humidité en opérant dans un réacteur fermé, muni d'une agitation, dans lequel on peut au besoin faire le vide, puis remplacer éventuellement l'air chassé par un gaz anhydre, par exemple par de l'azote.

A titre d'exemples d'appareillages, on peut citer : les disperseurs lents, les malaxeurs à pale, à hélice, à bras, à ancre, les malaxeurs planétaires, les malaxeurs à crochet, les extrudeuses à vis unique ou à plusieurs vis.

L'invention est aussi relative à l'utilisation d'un ou plusieurs catalyseurs C, pour la catalyse des compositions silicone réticulant par polycondensation à température ambiante (par exemple entre 5 et 35°C) et en présence d'eau (par exemple humidité ambiante), par exemple à celle de ces compositions qui sont destinées à produire des élastomères adhérent sur divers supports. Dans le mode de réalisation préférée, ce ou ces catalyseurs sont utilisés seuls pour la catalyse des compositions silicone qui sont spécifiquement décrites *supra*, à savoir élastomères silicone monocomposant alcoxy.

L'utilisation de ces catalyseurs permet d'obtenir un excellent compromis entre cinétique de réticulation et stabilité au stockage, avec par exemple la production de compositions ayant une stabilité dépassant les 6 mois, c'est-à-dire que ces compositions, après un stockage de longue durée, sont encore capables de réticuler convenablement. Les exemples qui vont suivre démontrent que ces objectifs sont atteints, et que par exemple, après 6 mois de stockage, les compositions conformes à l'invention sont aptes à réticuler à une vitesse convenable, et à conduire à un élastomère de dureté acceptable.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent.

## EXEMPLES

### 30 I - Exemple comparatif 1

- Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 724 g d'huile A polydiméthylsiloxane alpha-omega-difonctionnelle ( $\text{SiVi}(\text{OMe})_2$ ) de viscosité d'environ 135000 mPa.s, 300 g d'huile polydiméthylsiloxane alpha-omega-triméthylsilylée de viscosité d'environ 100 mPa.s et 36 g de réticulant vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 Tr/min, pendant 2 min, puis 114 g de silice Aerosil 150 de Degussa sont incorporés à vitesse d'agitation modérée (160 Tr/min), puis plus vive (4 min à 400 Tr/min) pour en achever la dispersion dans le mélange. On ajoute alors 2,88 g de dilaurate de dibutylétain (0,38 mmol d'étain/100 g de produit) et 18 g de 3-aminopropyltriéthoxysilane.
- Après 4 min de mélange à 400 Tr/min, on diminue la vitesse d'agitation à 130 Tr/min et on dégaze le mélange sous vide à 50 mbar. La préparation est alors transférée dans un récipient pour stockage.

## **II - Exemple comparatif 2**

- Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 800 g d'huile A polydiméthylsiloxane alpha-omega-difonctionnelle ( $\text{SiVi}(\text{OMe})_2$ ) de viscosité environ 135000 mPa.s, 240 g d'huile polydiméthylsiloxane alpha-omega-triméthylsilylée de viscosité environ 100 mPa.s et 36 g de réticulant vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 Tr/min, pendant 2 min, puis 114 g de silice Aerosil 150 de Degussa sont incorporés à vitesse d'agitation modérée (160 Tr/min), puis plus vive (4 min à 400 Tr/min) pour en achever la dispersion dans le mélange. On ajoute alors 2,6 g de catalyseur A (0,38 mmol d'étain/100 g de produit). Après 4 min de mélange à 400 Tr/min, on diminue la vitesse d'agitation à 130 Tr/min et on dégaze le mélange sous vide à 50 mbar. La préparation est alors transférée dans un récipient pour stockage.
- Catalyseur A :  $\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]_2$  décrit dans EP-A-1 108 752.

## **III - Exemple comparatif 3**

- Le même protocole que l'exemple 2 est suivi à la différence près de la nature et de la quantité de catalyseur : on ajoute 2,12 g de catalyseur B (0,38 mmol d'étain/100 g de produit).

Catalyseur B :  $\text{Bu}_2\text{Sn}[(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_2$  – décrit dans EP-A-1 108 752.



**IV - Exemple comparatif 4**

Le même protocole que l'exemple 2 est suivi à la différence près de la nature et de la quantité de catalyseur : on ajoute 2,64 g de catalyseur C (0,38 mmol d'étain/100 g de produit).

Catalyseur C :  $\{\text{Bu}_2[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7]\text{Sn}\}_2\text{O}$  – décrit dans EP-A-1 108 752.

**V – Résultats pour les exemples 1 à 4 :**

Dans le tableau ci-dessous la dureté est mesurée sur une éprouvette de 6 mm d'épaisseur après 1 semaine de réticulation à 23°C, 50% HR (humidité résiduelle)

Essai	Taux d'étain (mmol/100g)	Dureté initiale, Shore A	Perte de dureté après stockage 6 mois, %	Stabilité
Exemple 1	0,38	15	100	Non
Exemple 2	0,38	15	100	Non
Exemple 3	0,38	15	100	Non
Exemple 4	0,38	15	100	Non

Les catalyseurs testés ne conduisent pas à des compositions stables au stockage.

**VI - Exemple comparatif 5**

Dans la cuve d'un mélangeur uniaxial « papillon » sont chargés 724 g d'huile A polydiméthylsiloxane alpha-omega-difonctionnelle ( $\text{SiVi}(\text{OMe})_2$ ) de viscosité environ 135000 mPa.s, 300 g d'huile polydiméthylsiloxane alpha-omega-triméthylsilylée de viscosité environ 100 mPa.s et 36 g de réticulant type vinyltriméthoxysilane. L'ensemble est mélangé à 200 Tr/min pendant 2 min, puis 114 g de silice Aerosil 150 de Degussa sont incorporés à vitesse d'agitation

- modérée (160 Tr/min), puis plus vive (4 min à 400 Tr/min) pour en achever la dispersion dans le mélange. On ajoute alors 1,92 g de dilaurate de dibutylétain (0,26 mmol d'étain/100 g de produit) et 18 g de 3-aminopropyltriéthoxysilane. Après 4 min de mélange à 400 Tr/min, on diminue la vitesse d'agitation à 130
- 5 Tr/min et on dégaze le mélange sous vide à 50 mbar. La préparation est alors transférée dans un récipient pour stockage.

#### **VII - Exemple 6**

- On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de
- 10 dibutylétain par 1,49 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) du catalyseur  $[(C_4H_9)_2 Sn(OOC-C_{11}H_{23})]_2O$  (commercialisé par Goldschmidt sous la référence Tegokat 225).

#### **VIII - Exemple 7**

- 15 On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 1,73 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) du catalyseur  $Bu_2Sn[OOCCH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_3]_2$

#### **IX - Exemple comparatif 8**

- 20 On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 1,1 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) de diacétate de dibutylétain.

#### **X - Exemple 9**

- 25 On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 1,92 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) de maléinate-ester de dibutylétain (Metatin 725, société Acima, ou GB-A-1 009 368).

#### **XI - Exemple comparatif 10**

On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 1,73 g (soit 0,26 mmol d'étain pour 100g de mastic) de néodécanoate de dibutylétain.

5 **XII - Exemple 11**

On reprend l'essai de l'exemple 1 en remplaçant 2,88 g de dilaurate de dibutylétain par 2,23 g (soit 0,38 mmol d'étain pour 100g de mastic) du catalyseur de l'exemple 6.

10 **XIII - Exemple 12**

On reprend l'essai de l'exemple 5 en remplaçant 1,92 g de dilaurate de dibutylétain par 2,59 g (soit 0,38 mmol d'étain pour 100g de mastic) du catalyseur de l'exemple 7.

15 **XIV – Résultats pour les exemples 5 à 12 :**

1/ Dans le tableau ci-dessous sont reportés les résultats de dureté mesurée sur une éprouvette de 6 mm d'épaisseur après 1 semaine de réticulation à 23°C, 50% HR.

Essai	Taux d'étain (mmol/100g)	Dureté initiale, Shore A	Perte de dureté après stockage 6 mois, %	Stabilité
Exemple 5	0,26	16	100	Non
Exemple 6	0,26	16	19	Oui
Exemple 7	0,26	17	24	Oui
Exemple 8	0,26	18	83	Très faible
Exemple 9	0,26	13	8	oui
Exemple 10	0,26	17	53	Faible

Exemple 1	0,38	15	100	Non
Exemple 11	0,38	20	100	Non
Exemple 12	0,38	20	61	Faible

## 2/ Cinétique de prise :

Essai	Taux d'étain (mmol/100g )	Ratio dureté 24h/dureté 7j Etat initial	Vitesse suffisante à l'initial	Ratio dureté 24h/dureté 7j Après 6 mois à TA	Vitesse suffisante après 6 mois
Exemple 5	0,26	69	Oui	/	instable
Exemple 6	0,26	94	Oui	54	Oui
Exemple 7	0,26	94	Oui	62	Oui
Exemple 8	0,26	83	Oui	0	Non
Exemple 9	0,26	65	Oui	47	oui
Exemple 10	0,26	65	Oui	0	Non
Exemple 1	0,38	0	Non	/	Instable
Exemple 11	0,38	80	Oui	/	Instable
Exemple 12	0,38	80	Oui	0	Non

5

## 3/ Conclusions :

Les catalyseurs selon l'invention (exemples 6, 7 et 9) améliorent la stabilité à 6 mois des compositions. Ceux des exemples 6 et 7 se révèlent les plus performants. Cependant il apparaît nécessaire de respecter une teneur maximale en catalyseur, qui est fixée à environ 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition.

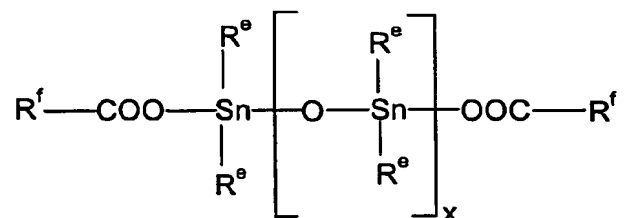
10

Il doit être bien compris que l'invention définie par les revendications annexées n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers indiqués dans la description ci-dessus, mais en englobe les variantes qui ne sortent ni du cadre ni de l'esprit de la présente invention.

15

## REVENDECATIONS

1. Composition polyorganosiloxane (POS) monocomposante stable au stockage en l'absence d'humidité et réticulant, en présence d'eau, en élastomère, composition comprenant au moins un polyorganopolysiloxane POS alcoxy linéaire réticulable, une charge minérale et un catalyseur de réticulation **C** de formule (C):



dans laquelle :

- $\text{R}^e$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{--C}_8$
  - $x$  est 0 ou 1,
  - lorsque  $x$  est 1,  $\text{R}^f$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ , comportant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther,
  - lorsque  $x$  est 0,  $\text{R}^f$ , identiques ou différents, représentent un radical hétéroalkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ , comportant un ou plusieurs O, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther,
- le catalyseur étant présent en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de composition.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la quantité de catalyseur correspond à de 0,15 à 0,32 mmol d'étain pour 100 g de composition.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, comprenant un catalyseur de formule  $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC--C}_{11}\text{H}_{23})]_2\text{O}$ .

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant un catalyseur de formule  $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OOCCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]_2$ .

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant un catalyseur de formule  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOR})_2$ , R étant un radical alkyl en  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ , éventuellement ramifié.

6. Composition selon la revendication 5, comprenant un mélange d'au moins deux composés de formule  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOCCH}=\text{CHCOOR})_2$  comportant des radicaux R ayant des nombres d'atomes de carbone différents.

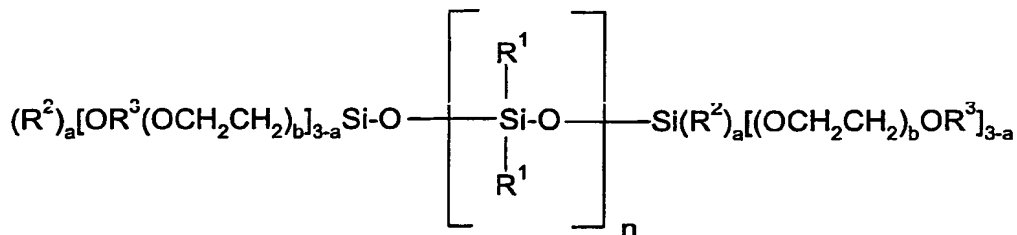
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant comme unique catalyseur de réticulation, un composé de formule (C).

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la réticulation est catalysée par un mélange d'au moins deux composés de formule (C).

20

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant :

-A- au moins un polyorganopolysiloxane linéaire réticulable A de formule :



dans laquelle :

25 - les substituants  $\text{R}^1$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

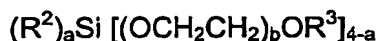
- les substituants  $R^2$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{13}$ , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;
- les substituants  $R^3$ , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_8$  ou un cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$
- 5 - n a une valeur suffisante pour conférer au POS A une viscosité dynamique à  $25^\circ\text{C}$  allant de 1.000 à 1.000.000 mPa.s ;
- a est zéro ou 1 ;
- b est zéro ou 1

10       **-B-** éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane B fonctionnalisée par au moins un radical alcoxy  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OR}^3$  avec b et  $R^3$  répondant à la définition donnée supra et présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formules  $(R^1)_3\text{SiO}_{1/2}$  (motif M),  $(R^1)_2\text{SiO}_{2/2}$  (motif D),  $R^1\text{SiO}_{3/2}$  (motif T) et  $\text{SiO}_2$  (motif Q), l'un au moins de

15 ces motifs étant un motif T ou Q, les radicaux  $R^1$ , identiques ou différents, ayant les significations données supra à propos de la formule (A), ladite résine ayant une teneur pondérale en radicaux  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OR}^3$  allant de 0,1 à 10 %, étant entendu qu'une partie des radicaux  $R^1$  sont des radicaux  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_b\text{OR}^3$  ;

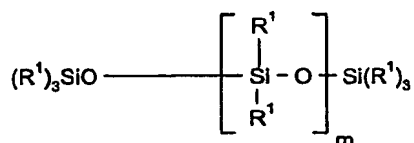
**-C-** le catalyseur de réticulation selon l'invention;

20       **-D-** éventuellement au moins un réticulant D de formule :



avec  $R^2$ ,  $R^3$ , a et b tels que définis ci-dessus,

**-E-** éventuellement au moins un polydiorganosiloxane E linéaire non réactif et non fonctionnalisé de formule :



25

dans laquelle :

- les substituants  $R^1$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le polyorganosiloxane A ;

- m a une valeur suffisante pour conférer au polymère de formule (E) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;
- F- une charge minérale F, notamment charge de renfort et/ou de bourrage, de préférence à base de silice ;
- 5 -H- un promoteur d'adhérence.

10 10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle le promoteur d'adhérence est un composé organosilicique, portant un ou des groupes hydrolysables liés à un atome de silicium.

15 11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le promoteur d'adhérence porte en outre un ou des groupes organiques comportant des radicaux choisis dans le groupe des radicaux aminés (ou diaminés), (méth)acrylate, époxy, alcényle et/ou alkyle.

12. Composition selon la revendication 10 ou 11, dans laquelle le promoteur d'adhérence est un silane.

20 13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle le promoteur d'adhérence est choisi parmi l'un des silanes suivants, ou un mélange d'au moins deux d'entre eux :

- le 3-aminopropyltriéthoxysilane,
- le beta-aminoéthyl-gamma-aminopropyltriméthoxysilane,
- le beta-aminoéthyl -gamma-aminopropylméthyldiméthoxysilane,
- 25 - le 3-aminopropyltriméthoxysilane,
- le vinyltriméthoxysilane,
- le 3-glycidyloxypropyl-triméthoxysilane,
- le 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane
- le propyltriméthoxysilane,
- 30 - le méthyltriméthoxysilane,
- l'éthyltriméthoxysilane,
- le vinyltriéthoxysilane,



- le 3-aminopropylméthyl diméthoxysilane,
- le 3-aminopropylméthyl diéthoxysilane,
- le méthyltriéthoxysilane,
- le propyltriéthoxysilane,
- 5        - le tétraéthoxysilane,
- le tétrapropoxysilane,
- le tétraisopropoxysilane,

ou des oligomères polyorganosiloxaniques contenant de tels groupes organiques à une teneur supérieure à 20 %.

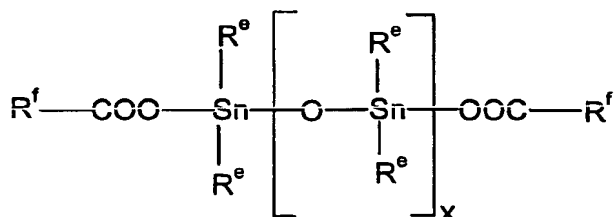
10

**14.** Composition selon la revendication 9, dans laquelle le promoteur d'adhérence est un silicate.

**15.** Composition selon la revendication 14, dans laquelle le promoteur d'adhérence est un silicate d'éthyle, de propyle ou d'isopropyle, éventuellement polycondensé.

**16.** Elastomère susceptible d'adhérer sur différents substrats et obtenu par réticulation et durcissement de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant un promoteur d'adhérence.

**17.** Utilisation d'au moins un composé de l'étain **C** de formule (C):



dans laquelle :

- 25        -  $\text{R}^e$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_8$
- $x$  est 0 ou 1,

- lorsque  $x$  est 1,  $R^f$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $C_1$ - $C_{20}$ , comportant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther,
- 5    - lorsque  $x$  est 0,  $R^f$ , identiques ou différents, représentent un radical hétéroalkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $C_1$ - $C_{20}$ , comportant un ou plusieurs O, et éventuellement comportant une ou plusieurs fonctions ester ou éther,

comme catalyseur de réticulation par polycondensation, d'une composition  
10 d'élastomère silicone monocomposant alcoxy ne comportant pas d'autre catalyseur de polycondensation, le catalyseur étant utilisé en quantité correspondant à de 0,05 à 0,35 mmol d'étain pour 100 g de la composition.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003327

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08K5/098 C08J3/24 C08L63/06 C09K3/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08J C08L C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 565 318 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 13 October 1993 (1993-10-13)  comparative example 1 claim 1 page 2, lines 1-3	1,2,7, 9-13,16, 17
A	EP 1 108 752 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 20 June 2001 (2001-06-20) claim 1 paragraphs '0054!', '0055! paragraph '0065! paragraph '0066!	1-17
A	EP 1 323 782 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 July 2003 (2003-07-02) example 1	1-17
A	the whole document	1-9, 11-13
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&amp;* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18 April 2005</div>	Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">25/04/2005</div>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Marquis, D</div>	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003327

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 918 140 A (PECCOUX ET AL) 17 April 1990 (1990-04-17) column 9, lines 53-59 -----	14, 15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003327

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0565318	A	13-10-1993	JP	5287207 A	02-11-1993
			EP	0565318 A1	13-10-1993
EP 1108752	A	20-06-2001	DE	19958919 A1	28-06-2001
			EP	1108752 A1	20-06-2001
			JP	2001187820 A	10-07-2001
EP 1323782	A	02-07-2003	JP	2003183504 A	03-07-2003
			EP	1323782 A2	02-07-2003
			US	2003153672 A1	14-08-2003
US 4918140	A	17-04-1990	FR	2621923 A1	21-04-1989
			BR	8805426 A	20-06-1989
			EP	0313482 A1	26-04-1989
			JP	1146956 A	08-06-1989
			JP	5007424 B	28-01-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2004/003327

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    C08K5/098    C08J3/24    C08L63/06    C09K3/10		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    C08K    C08J    C08L    C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 565 318 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 13 octobre 1993 (1993-10-13)  comparative example 1 revendication 1 page 2, ligne 1-3  -----	1,2,7, 9-13,16, 17
A	EP 1 108 752 A (WACKER-CHEMIE GMBH) 20 juin 2001 (2001-06-20) revendication 1 alinéas '0054!', '0055! alinéa '0065! alinéa '0066!  -----	1-17
A	EP 1 323 782 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 juillet 2003 (2003-07-02) exemple 1	1-17
A	le document en entier  -----	1-9, 11-13
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*G* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18 avril 2005</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">25/04/2005</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Marquis, D</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003327

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 918 140 A (PECCOUX ET AL) 17 avril 1990 (1990-04-17) colonne 9, ligne 53-59 -----	14, 15

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/003327

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0565318	A	13-10-1993	JP 5287207 A	02-11-1993
			EP 0565318 A1	13-10-1993
EP 1108752	A	20-06-2001	DE 19958919 A1	28-06-2001
			EP 1108752 A1	20-06-2001
			JP 2001187820 A	10-07-2001
EP 1323782	A	02-07-2003	JP 2003183504 A	03-07-2003
			EP 1323782 A2	02-07-2003
			US 2003153672 A1	14-08-2003
US 4918140	A	17-04-1990	FR 2621923 A1	21-04-1989
			BR 8805426 A	20-06-1989
			EP 0313482 A1	26-04-1989
			JP 1146956 A	08-06-1989
			JP 5007424 B	28-01-1993